

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22. 7. 2004

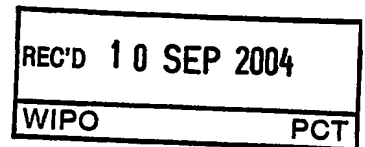
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月23日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-200203  
[ST. 10/C]: [JP2003-200203]

出 願 人  
Applicant(s): 東亜合成株式会社

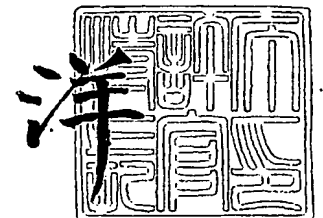


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 Y50723G1

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
社高分子材料研究所内

【氏名】 林 克洋

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
社高分子材料研究所内

【氏名】 前田 佳治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
社高分子材料研究所内

【氏名】 後藤 彰宏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
社高分子材料研究所内

【氏名】 森 嘉男

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 山寺 炳彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インクにおいて、分散剤が (A) 架橋性単量体、(B) 芳香族基含有単量体及び (C) イオン性単量体を必須成分とする部分架橋型共重合体であることを特徴とする水性インク。

【請求項 2】 前記分散剤が、(A) 架橋性単量体 0.01～5 モル%、(B) 芳香族基含有単量体 30～90 モル%、(C) イオン性単量体 5～65 モル% から構成される重量平均分子量 1,000～100,000 の部分架橋型共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 3】 前記分散剤の構成成分である (C) イオン性単量体が、アニオン性単量体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性インク。

【請求項 4】 前記分散剤の構成成分である (C) イオン性単量体が、カチオン性単量体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性インク。

【請求項 5】 前記分散剤と着色剤の含有比率が 1:1～1:30 (質量比) であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 6】 着色剤が顔料であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の水性インク。

【請求項 7】 着色剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の水性インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分散粘度が低く保存安定性に優れた水性インクに関する。

【0002】

【従来の技術】

水性ボールペンやインクジェット記録用に用いられる水性インクは、特定の高

分子重合体などの分散剤及び水性媒体と顔料などの着色剤を基本構成としている。この種の分散剤では、高分子重合体が疎水性および親水性を兼ね備える界面活性剤としての機能を有していることが重要であり、スチレンやビニルトルエンなどの芳香族単量体や（メタ）アクリル酸エステル類などを構成単位とする疎水性マクロモノマーと親水性モノマーからなるグラフト共重合体や、（メタ）アクリル酸、マレイン酸や（メタ）アクリルヒドロキシアルキルエステル類などの単量体を含有する親水性マクロモノマーと疎水性モノマーからなるグラフト共重合体が知られている（特許文献1参照）。

#### 【0003】

同様に、疎水性の（メタ）アクリル酸モノマーからなるポリマー主鎖と、この主鎖に結合する離散的アニオン性および非イオン性の親水性側鎖を有するアクリル酸グラフトコポリマーからなる顔料分散剤（特許文献2参照）や、アクリル系ポリマー側鎖には顔料を吸着させ、塩生成基を有する重合性不飽和単量体を共重合させる（メタ）アクリル系マクロマーを含むグラフト共重合体からなる水系インクが開示されている（特許文献3参照）。そのほか、エチレン性不飽和モノマーの重合体からなる親水性の主鎖と、側鎖には重合したエチレン性不飽和モノマーのマクロマーを主要な構成成分とする分枝ポリマーからなる分散剤及び顔料分散液も開示されている（特許文献4参照）。

#### 【0004】

しかしながら、上記で提示されるグラフト共重合体を使用して調製した水性インクの場合、着色剤が十分な分散安定性を有しておらず、特に水性媒体中にカーボンブラックを安定に分散させることができない。加えて、特許文献2や特許文献3に記載される分散剤の場合は、グラフト共重合体を水溶性にするためには親水性の側鎖を多く導入する必要がある、分散剤を工業的に安価に製造できないという問題がある。また、特許文献1や特許文献4に記載されるグラフト共重合体の場合は、十分な分散安定性を発揮させるために側鎖に多くの疎水性成分を含有させると、親水性である主鎖との共重合が困難になるという問題がある。さらに、疎水性成分を多く含有させると、グラフト共重合体を水性媒体に溶解させたときに白濁したり、増粘したりして十分な分散安定性を発揮できないという問題を

生じる。

【0005】

一方、架橋剤や架橋性単量体、構造化誘導剤などを使用し、ポリマー主鎖間を結合させた架橋型重合体が、スケール防止剤などの分散剤として開示されている（特許文献5参照）。また、（メタ）アクリル酸のアミノアルキルエステル等の両性単量体を架橋性単量体と反応させた架橋型両性重合体が分散剤として開示されている（特許文献6参照）。その他、多官能性エポキシ化合物と末端にカルボキシル基を有するアクリルプレポリマーから成る分岐型アクリル樹脂を顔料分散剤としたものも開示されている（特許文献7参照）。

架橋剤や架橋性単量体などを用いて、ポリマー主鎖間を結合させた架橋型重合体の場合、用いる架橋剤又は架橋性単量体の使用割合が多くなると、生成する重合体の性状は、高分子量化し、粘性を増し、溶解性が悪くなり、塊状構造となりやすい。この場合、もはや分散剤としての機能は果たせなくなる。そこで、生成する架橋型重合体の分子量を制限するため、架橋剤又は架橋性単量体の使用量を制限するなどして、低粘度で且つ高分散性能を有する低分子量の架橋型重合体を調製する必要がある。

【0006】

【特許文献1】

特開平6-100810号公報（第3-5頁）

【特許文献2】

特開2002-179978号公報（課題を解決するための手段）

【特許文献3】

特開2001-247796号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】

特表2001-503098号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】

特公表2000-502394号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】

特開昭58-13609号公報（発明の詳細な説明）

## 【特許文献 7】

特公昭 63-66858 号公報 (特許請求の範囲)

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の従来技術の欠点を改良する目的でなされたもので、顔料などの着色剤の分散性に優れ、且つ水性媒体中で長期に亘って安定的に分散状態を維持し得る部分架橋型共重合体からなる分散剤を含有する水性インクを提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水性インクに、架橋性単量体の使用量を制限した部分的な架橋構造を有する低分子量の部分架橋型共重合体を分散剤に使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させたのである。すなわち、本発明は、架橋性単量体、芳香族基含有単量体及びイオン性単量体を必須構成成分とする部分架橋型共重合体である分散剤、着色剤及び水性媒体からなる水性インクに関する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、構成成分として (A) 架橋性単量体、(B) 芳香族基含有単量体及び (C) イオン性単量体を必須成分とする部分架橋型共重合体からなる分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インクである。

以下、本発明を具体化した実施形態について説明する。

なお、本明細書において、「(メタ) アクリル」とは、メタクリル又はアクリルを意味する。

## 【0010】

## &lt;1&gt;分散剤

本発明の水性インクに用いる分散剤は、下記の (A) 架橋性単量体、(B) 芳香族基含有単量体及び (C) イオン性単量体を必須構成成分とする部分架橋型共重合体から構成される。

## 【0011】

## (A) 架橋性単量体

本発明に係わる部分架橋型共重合体を構成する (A) 架橋性単量体とは、1分子中に2個以上のビニル基を有する化合物であって、例えば、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチルホスフェイト、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルサッカロース等を挙げることができる。尚、上記の架橋性単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

## 【0012】

## (B) 芳香族基含有単量体

本発明に係わる部分架橋型共重合体を構成する (B) 芳香族基含有単量体とは、スチレン系単量体、フェニル基含有(メタ)アクリレート類、フェニル基含有マレイミド類等が挙げられる。

## 【0013】

スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

フェニル基含有(メタ)アクリレート類の具体例としては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルエチレンオキシド付加物(メタ)アクリレート等が挙げられる。

フェニル基含有マレイミド類の具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。

尚、上記の芳香族基含有単量体は、一種類のみでも或いは二種類以上を用いて



もよい。

【0014】

(C) イオン性単量体

本発明に係わる部分架橋型共重合体を構成する (C) イオン性単量体とは、アニオン性単量体及びカチオン性単量体が挙げられる。

【0015】

アニオン性単量体の代表例としては、不飽和カルボン酸単量体、不飽和スルホン酸単量体及び不飽和リン酸単量体等が挙げられる。

【0016】

不飽和カルボン酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸等またはそれらの無水物及び塩等が挙げられる。

不飽和スルホン酸単量体の具体例としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等及びそれらの塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩等が挙げられる。

不飽和リン酸単量体の具体例としては、ビニルホスホン酸、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0017】

カチオン性単量体の代表例としては、不飽和3級アミン含有単量体、不飽和アンモニウム塩含有単量体等が挙げられる。

【0018】

不飽和3級アミン含有単量体としては、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類；N，N-ジメチルアミノスチレン、N，N-ジメチルアミノメチルスチレン等のジ

アルキルアミノ基を有するスチレン類；N，N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル等のジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、N-（N'，N'-ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

不飽和アンモニウム塩含有単量体としては、上記不飽和3級アミン含有単量体を、ハロゲン化アルキル（アルキル基：C1～18、ハロゲン原子：塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子）；塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化ベンジル；メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸エステル（アルキル基：C1～18）；ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のアリールスルホン酸アルキルエステル（アルキル基：C1～18）；硫酸ジアルキル（アルキル基：C1～4）等4級化剤で4級化させたもの等が挙げられる。

#### 【0019】

##### （D）その他の単量体

本発明に係わる部分架橋型共重合体は、上記の（A）架橋性単量体、（B）芳香族基含有単量体及び（C）イオン性単量体を必須構成成分とするが、上記（A）～（C）成分のほかに、必要に応じてその他の単量体を含有しても良い。その他の単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキル

エステル類；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類；（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

尚、その他の単量体は、一種類のみであっても二種類以上を用いてもよい。

#### 【0020】

上記（A）～（C）成分の各々単量体が本発明の部分架橋型共重合体の構成に占める割合は、全単量体の総モル数を基準に、（A）架橋性単量体については0.01～5モル%の範囲が好ましく、0.02～5モル%の範囲がより好ましい。0.01モル%未満では、生成する部分架橋型共重合体は十分な分散効果を示さず、5モル%を超えると、生成する部分架橋型共重合体が水に溶解又は膨潤せず分散剤として機能しなくなる。

#### 【0021】

（B）芳香族基含有単量体については30～90モル%の範囲が好ましく、40～80モル%の範囲がより好ましい。30モル%未満では、疎水性が弱くなるため着色剤などの分散物が混和しなくなり分散安定性が不十分となる。90モル%を超えると、部分架橋型共重合体の水溶性が不十分なために、得られる分散剤を使用して調製される分散物が粘度の高いものになったり、経時的に粘度が変化しやすいものになったりする場合がある。

#### 【0022】

（C）イオン性単量体については5～65モル%の範囲が好ましく、10～60モル%の範囲がより好ましい。5モル%未満では、部分架橋型共重合体の水溶性が不十分なために、得られる分散剤を使用して調製される分散物が粘度の高いものになったり、経時的に粘度が変化しやすいものになったりする場合がある。65モル%を超えると、（B）芳香族基含有単量体の量が少なくなるため、疎水性が弱くなり、着色剤などの分散物が混和しなくなり分散安定性が不十分となる。

#### 【0023】

部分架橋型共重合体の合成は、重合操作及び分子量の調整が容易なことから、

ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、また芳香族基含有単量体が水に溶解しにくいことから、有機溶剤中で重合させる溶液重合法がさらに好ましい。

溶液重合法でラジカル重合を行う際に好ましい溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、イソプロパノール、エタノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びヘキサメチルホスホアミド等が挙げられ、より好ましくは、ケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤及びアルコール系溶剤である。

ラジカル重合開始剤としては、一般に用いられているものなら使用可能で、具体的には、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、非シアノ系のジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。分子量制御がし易く、分解温度の低い有機過酸化化物やアゾ系化合物が好ましく、特にアゾ系化合物がより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体の総質量に対して、0.01~10質量%が好ましく、さらに好ましくは0.1~5質量%である。

#### 【0024】

また、部分架橋型共重合体の分子量を調整するために、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、チオグリセロール等の連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。

#### 【0025】

好ましい重合温度は50~150℃、さらに好ましくは60~100℃である。好ましい重合時間は通常5~25時間である。本発明の部分架橋型共重合体の分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフ(GPC)法での重量平均分子量で1,000~100,000が好ましく、適度な分散性及

び適度な溶液粘度が得られる点で、1,000～50,000の範囲がより好ましい。重量平均分子量1,000未満の重合体では十分な分散効果が得られなくなり、また、重量平均分子量が100,000を超えると、粘性が増加し不溶解となったり塊状物質を生成し、分散剤として機能しなくなる。

#### 【0026】

##### <2>水性インク

本発明の水性インクには、前記<1>で記述した分散剤のほか、着色剤及び水性媒体が必須成分として含有される。

#### 【0027】

本発明の水性インクに用いる着色剤とは、染料又は水系溶媒に不溶な顔料のいずれかである。

染料には水溶性染料及び疎水性染料があるが、耐水性の観点から疎水性染料のほうが好ましい。このように、着色剤としては、疎水性染料または水系溶媒に不溶な顔料が好ましいが、さらに耐侯性の観点から、顔料のほうがより好ましい。

#### 【0028】

疎水性染料としては、油性染料、分散染料等が挙げられる。これらは、重合体粒子に含有させて得られた重合体粒子の水分散体及び分散剤を用いて水中に分散させた水分散体のいずれにも好適に使用し得るものである。油性染料の具体例としては、C.I.solvent Black, C.I.solvent Yellow, C.I.solvent Red, C.I.solvent Violet, C.I.solvent Blue, C.I.solvent Green, C.I.solvent Orange等が挙げられる。分散染料としては、C.I.disperson Yellow, C.I.disperson Orange, C.I.disperson Red, C.I.disperson Violet, C.I.disperson Green等が挙げられる。

#### 【0029】

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってよい。これらは、必要に応じて、単独で、または組み合わせて用いることができる。

#### 【0030】

顔料の粒子径は、インクジェット印刷装置を通して、特に、通常10 $\mu$ m～50 $\mu$ mの範囲の径を有する吐出ノズルにおいてインクが自由に流れるような、十

分に小さいものである。粒子径は、インクの耐用期間中の顔料分散安定性に影響を与える。また、色の濃度を最強とするには、粒子径は小さい方が望ましい。

有用な顔料の粒子径の範囲は、およそ  $0.005\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.005 \sim 5\mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $0.01 \sim 1\mu\text{m}$  である。

#### 【0031】

無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクでは、カーボンブラックが好ましい。

#### 【0032】

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。特に、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径が  $15 \sim 40\mu\text{m}$ 、BET法による比表面積が  $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が  $40 \sim 150\text{ml}/100\text{g}$ 、揮発分が  $0.5 \sim 10\%$ 、pHが  $2 \sim 9$  の範囲の値を有するものが好ましい。具体的には、No.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, No.2200B (以上三菱化学製)、RAVEN1255 (コロンビア社製)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L (以上キャボット社製)、Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Printex 35, Printex U (以上デグッサ社製) 等が挙げられる。

#### 【0033】

有機顔料としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

#### 【0034】

有機顔料の具体例としては、C.I.Pigment Yellow 1、C.I.Pigment Yellow 2、C.I.Pigment Yellow 3、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yellow 16、C.I.Pigment Yellow 83、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 7、C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 48(Ca)、C.I.Pigment Red 48(Mn)、C.I.Pigment Red 57(

Ca)、C.I.Pigment Red 112、C.I.Pigment Red 122、C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Blue 22、C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 6等が挙げられる。

#### 【0035】

水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒が好適である。水は、イオン交換水（脱イオン水）又は蒸留水であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

尚、上記の水溶性有機溶剤は、必要に応じ、単独で、或いは二種類以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0036】

本発明の水性インクは、上記の分散剤、着色剤及び水性媒体以外のその他の成分として、通常水性インクに添加される公知慣用の各種添加剤を添加してもよい

。このような添加剤には、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、沈降防止剤、キレート剤、増粘剤、防食剤、酸化防止剤等が挙げられる。界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0037】

本発明の水性インクに含まれる上記の分散剤の量は、インク全質量に対して、0.1～30質量%の範囲が好ましく、1～15質量%の範囲がより好ましい。また、水性インクに含まれる着色剤の量は、1～30質量%の範囲が好ましく、2～15質量%の範囲がより好ましい。

本発明の水性インクに含まれる上記の分散剤と着色剤の含有比率は、1:1～1:30（質量比）の範囲であることが好ましく、1:2～1:15であることがより好ましい。

#### 【0038】

水性インクに含まれる水溶性有機溶剤の量は、水性インク全質量に対して3～50質量%の範囲が好ましく、3～40質量%の範囲がより好ましい。また、本発明の水性インクに含まれる水の量は、10～90質量%の範囲が好ましく、30～80質量%の範囲がより好ましい。

#### 【0039】

また、水性インクのpHは7～10の範囲が好ましい。pHをこの範囲とすることで、前記部分架橋型共重合体からなる分散剤の溶解性を向上させ、保存安定性を向上させることができる。しかも、水性インクが適用される装置（例えばインクジェット記録装置）の部材の腐食を抑制することもできる。

#### 【0040】

水性インクのpH調整には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、及びクエン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸等の鉱酸等



が pH調整剤として用いることができる。

#### 【0041】

本発明の水溶性インクは、上記の各成分を混合して分散させることで得られる。上記の各成分をそのまま、或いは必要に応じて乾燥防止剤やその他の添加剤を添加して、水性媒体で希釈してインクジェット用水溶性インク、水性ボールペンやマーカーペンなどの筆記用具の水溶性インクに使用することができる。この場合、インクジェットノズルやペン先が乾燥により目詰まりするのを防ぐために、上記の水溶性有機溶剤のうち、低揮発性又は不揮発性の溶剤を添加するとよい。また、記録媒体への浸透性を高めるためには、揮発性の溶剤を添加するとよい。特にインクジェット記録用水溶性インクに使用する場合は、インクに適度な表面張力を持たせるために、界面活性剤を添加することも好ましい。

分散させる際に使用される分散機としては、ボールミル、ローミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

#### 【0042】

本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

本実施形態の分散剤によれば、着色剤、特にカーボンプラックを水性媒体に安定して分散させることができる。これは、部分架橋型共重合体の主鎖構造が疎水性部分（芳香族基を含有する単量体単位）と親水性部分（イオン性を有する単量体単位）が導入され、主鎖間の部分々々で架橋構造を取ることで、重合体自身の水への分散が安定化されること、また芳香族基含有単量体を有することにより特にカーボンプラック等の着色剤との親和性が増すことによる。

#### 【0043】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、以下の各例における「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

#### 【0044】

## (実施例 1)

## &lt;分散剤の合成&gt;

攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管及び温度計を備えたガラスフラスコに、メチレンビスアクリルアミド 2 g (0.013 モル)、スチレン 58 g (0.558 モル)、メタクリル酸 40 g (0.465 モル)、メチルエチルケトン 900 g を仕込む。窒素気流下、反応器内温度を 78℃ に保ちながら、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 4.0 g を投入して 4 時間重合させた。その後、更に 2.0 g の AIBN を投入して 78℃ で 3 時間加熱し、共重合体のメチルエチルケトン溶液 (固形分 10%) を得た。テトラヒドロフラン溶媒を用いた GPC 法により共重合体の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 (以下、 $M_w$  と略記する) は 7100 であった。続いて、上記の共重合体のメチルエチルケトン溶液に、該共重合体が有するカルボキシル基と等量のジエチルエタノールアミン及びイオン交換水を加えて中和した。そして、減圧下に脱溶剤してメチルエチルケトンを除去し、共重合体の水溶液 (固形分 30%) を得た。

## 【0045】

## &lt;水性インクの調製&gt;

上記の共重合体の水溶液 (固形分 30%) 7.0 部、カーボンブラック (デグサ製 S160) 15.0 部、イオン交換水 78.0 部を混合し、10 分間のプレミキシングの後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械製)

粉碎メディア：ジルコニウムビーズ (1 mm 径)

粉碎メディアの充填率：50% (体積)

粉碎時間：3 時間

上記分散処理の後、遠心分離処理 (12,000 RPM, 20 分間) を行って粗大粒子を除去して得られる分散液 40 部に、グリセリン 5 部、ジエチレングリコール 15 部、2-ピロリドン 2 部及びイオン交換水 38 部を混合し、ジエチルエタノールアミンで pH が 8~10 になるように調製し、ポアサイズ 5.0  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて濾過し、目的の水性インクを得た。

## 【0046】

## (実施例2)

実施例1において、共重合体の合成に使用する単量体をエチレングリコールジメタクリレート1g(0.005モル)、スチレン60g(0.577モル)、アクリル酸30g(0.417モル)、メタクリル酸ブチル9g(0.063モル)に変更した。得られた共重合体の分子量を測定したところ、 $M_w$ は5800であった。それ以外は実施例1と同様に操作して水性インクを調製した。

## 【0047】

## (実施例3)

実施例1において、共重合体の合成に使用する単量体をメチレンビスアクリルアミド0.5g(0.003モル)、スチレン55g(0.529モル)、メタクリル酸ジメチルアミノエチル44.5g(0.283モル)に変更して共重合体を合成し、該共重合体が有するアミノ基を塩化メチルと反応させて4級化した。共重合体の分子量を測定したところ、 $M_w$ は9500であった。それ以外は実施例1と同様に操作して水性インクを調製した。

## 【0048】

## (比較例1)

実施例1において、共重合体の合成に使用する単量体では架橋性単量体を使用せず、スチレン60g(0.577モル)、メタクリル酸40g(0.465モル)のみに変更した。得られた共重合体の分子量を測定したところ、 $M_w$ は6800であった。それ以外は実施例1と同様に操作して水性インクを調製した。

## 【0049】

## (評価)

上記各例で得られた水性インクについて、下記(a)～(d)の項目に関して評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0050】

## (a) 水性インクの粒径

得られた水性分散体に水を加えて100倍に希釈を行った後、「マイクロトラックUPA250」(日機装製)を用いて、水性インクの体積平均粒子径を測定

した。

【0051】

(b) 水性分散体の分散安定性

得られた水性インクを密閉状態で60℃6ヶ月間放置した後、顔料粒子の凝集及び増粘が発生したモノを不良「×」、発生しなかったものを良「○」とそれぞれ評価した。

【0052】

(c) 印字濃度

マイクロバブルジェットプリンタ（キヤノン製 型番BJ-10VL）を用いてPPC用再生紙（日本加工製紙製）にベタ印字を行った。そして、室温にて24時間自然乾燥させた後の印字の光学濃度をマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

尚、マイクロバブルジェットプリンタはキヤノン株式会社の登録商標である。

【0053】

(d) 画質特性

黒ベタ画像印刷時に画像濃度ムラ・白スジの発生状況を、発生のないものを○、僅かに認められるものを△、明らかに認められるものを×とした。


【0054】

【表1】

	体積平均粒子径(nm)	分散安定性	印字濃度	画質特性
実施例1	90	○	1.43	○
実施例2	95	○	1.42	○
実施例3	98	○	1.41	△
比較例1	102	×	1.38	×

【0055】

表1に示すように、実施例の水性インクは比較例の水性インクに比べて良好な結果が得られた。これは各実施例で使用した分散剤（部分架橋型共重合体）の分散安定性が比較例のものに比べて優れるためと考えられる。



【0056】

【発明の効果】

本発明の水性インクによれば、長時間放置してもインクが凝集や増粘せず、実用的な保存安定性を有し、印字物の耐光性及び画質特性に優れ、インクジェット記録用に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 顔料などの着色剤の分散性に優れ、且つ水性媒体中で長期に亘って安定的に分散状態を維持し得る部分架橋型共重合体からなる分散剤を含有する水性インクを提供する。

【解決手段】 (A) 架橋性単量体、(B) 芳香族基含有単量体及び (C) イオン性単量体を必須構成成分とする部分架橋型共重合体からなる分散剤、着色剤及び水性媒体から構成される水性インク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-200203
受付番号	50301211065
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年 7月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月23日

特願 2 0 0 3 - 2 0 0 2 0 3

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 3 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 1 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号
氏 名	東亜合成株式会社